

DERWENT-ACC-NO: 1979-55440B

DERWENT-WEEK: 200400

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Organic electrolytic storage battery with improved positive electrode - comprises a manganese di:oxide-silver oxide and/or copper oxide positive electrode, an organic electrolyte and a light metal electrode

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB] , HITACHI LTD[HITA]

PRIORITY-DATA: 1977JP-0142764 (November 30, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>54075534</u> A	June 16, 1979	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): H01M004/50

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54075534A

BASIC-ABSTRACT:

Battery comprises a positive electrode, a non-aq. organic electrolyte and a negative electrode of light metal, such as Li or Na. The electrolyte consists of an organic solvent and a solute of inorganic salt, such as LiClO<sub>4</sub>. The solvent is propylene carbonate and/or dicarboxylic acid diester, such as dimethyl oxalate, diethyl oxalate, dimethyl malonate, diethyl malonate, dimethyl succinate, diethyl succinate or diethyl glutarate. The positive electrode consists of 50 - 90 wt.% of MnO<sub>2</sub> and 10 - 50 wt.% of Ag oxide and/or Cu oxide.

The storage battery with the improved positive electrode maintains a constant discharge voltage for >100 hours. The positive electrode further contains a conductive agent of graphite and a binder of PTFE.

TITLE-TERMS: ORGANIC ELECTROLYTIC STORAGE BATTERY IMPROVE POSITIVE ELECTRODE

COMPRISE MANGANESE DI OXIDE SILVER OXIDE COPPER OXIDE POSITIVE ELECTRODE ORGANIC ELECTROLYTIC LIGHT METAL ELECTRODE

DERWENT-CLASS: A85 E17 L03 X16

CPI-CODES: A12-E06; E35-A; E35-B; E35-S; L03-E01B; L03-E01C;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A425 A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801  
C550 A400 Q334 Q451 Q454 M782 R034 R038 R032 R035  
R036 M411 M902

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

A547 A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801  
C550 A429 A500 Q334 Q451 Q454 M782 R034 R038 R032  
R035 R036 M411 M902

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

A425 A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801  
C550 A400 Q334 Q451 Q454 M782 R034 R038 R032 R035  
R036 M411 M902

Chemical Indexing M3 \*04\*

Fragmentation Code

A547 A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801  
C550 A429 A500 Q334 Q451 Q454 M782 R034 R038 R032  
R035 R036 M411 M902

Chemical Indexing M3 \*05\*

Fragmentation Code

A400 A421 A425 A940 A990 C108 C550 C730 C801 C802  
C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 Q334 Q451 Q454  
R032 R034 R035 R036 R038

Chemical Indexing M3 \*06\*

Fragmentation Code

A429 A500 A539 A540 A541 A542 A543 A544 A545 A547  
A940 A990 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805  
C807 M411 M782 M903 Q334 Q451 Q454 R032 R034 R035  
R036 R038

Chemical Indexing M3 \*07\*

Fragmentation Code

A400 A421 A425 A940 A990 C108 C550 C730 C801 C802  
C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 Q334 Q451 Q454  
R032 R034 R035 R036 R038

Chemical Indexing M3 \*08\*

Fragmentation Code

A429 A500 A539 A540 A541 A542 A543 A544 A545 A547  
A940 A990 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805

C807 M411 M782 M903 Q334 Q451 Q454 R032 R034 R035  
R036 R038

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

Key Serials: 0210 0231 0947 2682 2739

Multipunch Codes: 011 04- 062 064 087 60- 609 623 627 688 011 04- 062 064 087  
60- 609 623 627 688

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-75534

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
H 01 M 4/50

識別記号 ⑥日本分類  
57 A 0

③公開 昭和54年(1979)6月16日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭電池

⑮特 願 昭52-142764

⑯出 願 昭52(1977)11月30日

⑰発 明 者 加原俊樹

日立市幸町3丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
堀場達雄

同

日立市幸町3丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
江波戸昇

同

日立市幸町3丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

⑰発 明 者 田村弘毅

日立市幸町3丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
丹野和夫

同

日立市幸町3丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
株式会社日立製作所

⑱出 願 人

東京都千代田区丸の内一丁目5  
番1号

同

日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿二丁目1番  
1号

⑲代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 電池

特許請求の範囲

1. リチウム、ナトリウムなどの軽金属からなる負極、非水系の有機電解質、二酸化マンガンの酸化銅、酸化銀のうちの少なくとも1種類以上を混合したものからなる正極を備えることを特徴とする電池。

発明の詳細な説明

本発明はリチウム、ナトリウムなどの軽金属を負極活物質とし、非水系の有機電解質を用いる電池に係り、とくに正極活物質として、二酸化マンガンの酸化銅、酸化銀を混合したものを用いる電池に関する。

リチウムやナトリウムなどの軽金属を負極活物質とする電池では、水溶液系の電解質を用いることができないので、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフラン、アープチロラクトン、ニトロベンゼン、ジメトキシエタンなどの有機溶媒、あるいはこれらの混合溶媒に、過塩素酸リチウム、

四塩化アルミニウム、四フッ化ホウ素リチウムなどの無機塩を溶解したいわゆる有機電解質が用いられている。正極活物質としては、各種のハロゲン化合物、酸化物、硫化物などが一般に用いられているが、二酸化マンガンを正極活物質とするものは、高い電池電圧を示し、エネルギー密度も大きく、また経済性も良いという長所がある。しかし、二酸化マンガ人には、100～120℃程度で除去できる水分と、さらに高温で除去しなければならない水分、いわゆる付着水と結合水があるといわれている。したがって、リチウムやナトリウムなどの軽金属を負極活物質として用いる電池では、二酸化マンガンを高温で加熱処理したものが使用されている。しかし、高温で処理した二酸化マンガンを正極活物質に用いると、放電開始後、短時間で初期の電圧の3.5V程度が、2.7～2.8V程度に低下するという欠点がある。一方、100～130℃程度で加熱した二酸化マンガンを正極活物質とする電池では、上記したような放電初期の急激な電圧の低下は認められないが、放電時間の

経過とともに電圧が徐々に低下するという欠点がある。この原因は明らかではないが、結合水が存在するために電圧が徐々に低下してくるとは考え難いところもある。結合水と呼ばれているものは、結晶構造中に組み込まれたもの、すなわちマンガ  
ンと結合したものと考えられるからである。

本発明の目的は、二酸化マンガンを他の物質を混合することによつて、上記したような欠点を取り除き、すぐれた性能の電池を提供することにある。

本発明は、二酸化マンガンを酸化銅、酸化銀、あるいはこれらの両者を同時に混合して、酸化剤としての働きを強力にし、すぐれた性能の電池にするものである。すなわち、硝酸銅、硝酸銀、あるいはこれらの混合溶液中に二酸化マンガンを混入し、炭酸ナトリウムを加えて、硝酸銅や硝酸銀をそれぞれの酸化物に変えたのち、130〜200℃の温度で加熱して、水分を除去したものを正極活物質とするものである。二酸化マンガンを上記した物質を混合することによつて、酸化剤として

の働きが増加する理由は明らかではないが、それぞれの物質のもつ結晶構造が変化するためではないかと思われる。

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1 二酸化マンガンを7部に対して、3部の酸化銅となるように調製した硝酸銅溶液中に二酸化マンガンを添加して、充分混合したのち、2mol/lの炭酸ナトリウム水溶液200ccを加えて、130℃に加熱した。加熱時間は、硝酸銅溶液の青色が消失するまでの時間とした。次に、この沈殿物をろ過し、充分に洗浄したのち、減圧下で150℃に5時間保つて、二酸化マンガンを酸化銅の混合粉末を得た。この混合粉末10部に対し、黒鉛1部、ポリテトラフルオロエチレン0.5部を加えて充分混合したのち、3,000〜5,000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧して正極を得た。正極は円板状で、直径20mmとした。なお、正極の電気容量は150mAhとなるように混合物の量を秤量した。第1図に本実施例による正極を用いた電池の構造を示す。1が本実施例による正極、2が塊状リチ

ウムを2〜5kg/cm<sup>2</sup>の圧力でニッケル製の上蓋6に充填したリチウムからなる負極、3がポリプロピレン系の不織布に、1mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネートを含浸した電解質、4が正極を収納したニッケル製の電池ケース、5がネオプレンゴムからなる絶縁物である。リチウム量は電気容量で200mAhとなるようにした。第2図のAに本発明で得た電池に3kΩの固定抵抗を接続して放電したときの電池電圧の経時変化を示す。なお、図にはDとして参考のために二酸化マンガンを減圧中で150℃に5時間保つただけで、酸化銅を混合しないものを正極活物質として用い、他は実施例1とまったく同様にして得た電池に3kΩの固定抵抗を接続して放電したときの電池電圧の経時変化を、従来電池として示す。

実施例2 二酸化マンガンを7部に対して、3部の酸化銀となるように調製した硝酸銀溶液中に二酸化マンガンを添加して、充分混合したのち、2mol/lの炭酸ナトリウム水溶液200ccを加え

て、130℃で3時間保つた。次に、この沈殿物をろ過し、充分に洗浄したのち、減圧中で150℃に5時間保つた。その後、前記実施例1とまったく同様にして、正極および電池を作つた。この電池に3kΩの固定抵抗を接続して放電したときの電池電圧の経時変化を第2図のBに示す。

実施例3 二酸化マンガンを7部に対して、2部の酸化銅、1部の酸化銀となるように調製した硝酸銅と硝酸銀の混合溶液中に二酸化マンガンを添加して、充分に混合したのち、2mol/lの炭酸ナトリウム水溶液200ccを加えて、130℃で3時間保つた。次に、この操作で得た沈殿物をろ過し、充分に洗浄したのち、減圧中で150℃に5時間保つた。この操作によつて、二酸化マンガンを酸化銅と酸化銀を同時に混合した粉末を得た。この混合粉末を用いて、実施例1とまったく同様にして、正極および電池を作製した。この電池に3kΩの固定抵抗を接続して放電したときの電池電圧の経時変化を第2図のCに示す。

以上述べた本発明による3種の実施例で得た電

池の放電特性と二酸化マンガンを減圧中で150℃に5時間保つただけのものを用いた電池の特性を第2図で比較してみると、本発明のものがはるかにすぐれた特性を示すことがわかった。とくに、実施例3による二酸化マンガんに酸化銅と酸化銀を同時に混合したもののがもつともすぐれた電池特性を示した。

なお、上記実施例以外にも、単に酸化銅、酸化銀の粉末を二酸化マンガんに混合しただけでも、二酸化マンガ単独のものよりはすぐれた電池特性を示すが、本実施よりは若干劣っていた。また、酸化銅、酸化銀の混合割合は二酸化マンガンに対して1～5部の範囲で良い結果を得ることができ

る。以上述べたように、本発明によればすぐれた性能をもつ電池を作ることができるので、その工業的価値は極めて大きいものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明で用いた電池の断面を示したもので、第2図は電池電圧の経時変化を示したもので

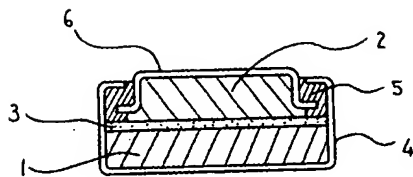
ある。

1…正極、2…負極、3…電解質、4…電池ケース、5…絶縁物、6…上蓋、A…酸化銅添加正極、B…酸化銀添加正極、C…酸化銅と酸化銀添加正極、D…従来例正極。

代理人 弁理士 高橋明夫



第 1 図



第 2 図

